

Második generációs bioüzemanyagok légkörkémiája: reakciókinetikai és fotokémiai kutatások

FARKAS Mária, ILLÉS Ádám, GOMBOS Erzsébet, ZÜGNER Gábor László, BÉRES Marianna, DEMETER Attila és DÓBÉ Sándor*

MTA TTK Anyag- és Környezatkémiai Intézet, Környezatkémiai Kutatócsoport, 1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2

1. Bevezetés

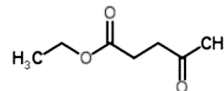
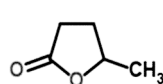
1.1. Levulinsav-alapú második generációs bioanyagok

A szerves vegyipar alapanyagait és a közlekedésben használt üzemanyagok döntő többségét fosszilis eredetű nyersanyagból állítják elő. Nyilvánvaló, hogy a fosszilis nyersanyagok mennyisége véges, egyre növekvő árak és a környezetre gyakorolt káros hatásuk miatt szükséges új, alternatív üzemanyagokat és szerves vegyipari alapanyagokat találni. A megújuló bioanyagok közül is egyre inkább előtérbe kerülnek az ún. második generációs (2G) bioüzemanyagok, ill. megújuló vegyipari alapanyagok, amelyek előállíthatók az emberi fogyasztásra nem alkalmas növényi részekből, cellulózból, hemicellulózból és ligninből, így nem jelentenek konkurenciát az élelmiszertermelésnek, szemben például a kukoricából gyártott bioetanollal.

A biomasszából ipari léptékben kidolgozott savas hidrolízissel ma már sok ezer tonnás termeléssel állítanak elő levulinsavat¹ (4-oxopentánsav, LA), ez pedig tovább alakítható egyéb szerves vegyipari alapanyaggá, környezetbarát oldószerré és 2G bioüzemanyaggá (ld. az 1. Ábrát). Ezek közé tartoznak a kutatásaink modell molekulái, az öt szénatomos gyűrűs észter a γ -valerolakton (GVL)² és a levulinsav etilésztere (ELA).³

A γ -valerolakton egy kellemes illatú, a természetben is előforduló ötszénatomos gyűrűs észter, amelynek előállítására szénhidrátokból Horváth István Tamás és munkatársai nagy hatékonyságú katalitikus eljárást dolgoztak ki.^{2,4} A magyar kutatók közleményének megjelenése óta robbanásszerűen megnőtt az érdeklődés a GVL biomasszából megvalósítható előállítása és szerves kémiai átalakításai iránt.⁵ A levulinsav-etilészter biomasszából, ugyancsak levulinsavon keresztül állítható elő,^{3,6} az ELA szintén ígéretes megújuló, környezetbarát oldószert és bioüzemanyag.

A megújuló bioanyagokon alapuló gazdaság megvalósításában kulcsfontosságú a fenntarthatóság szempontjának érvényesítése, amelynél egyebek mellett, az új bioanyagoknak a környezetre, a környezet kémiájára gyakorolt hatását is figyelembe kell venni. A bioanyagok, köztük a GVL és ELA, felhasználásuk során elkerülhetetlenül kikerülnek a légkörbe, ahol kémiai reakcióikon keresztül befolyásolják a levegő minőségét. Belső égésű motorokban használva azokat, szintén keletkezhetnek belőlük káros anyagok. Az atmoszférában és az égésekben lezajló összetett kémiai folyamatokat, köztük a szennyezők keletkezését, számítógépes modellekkel vizsgálják. - döntő mértékben a reakciómechanizmusban



1. Ábra. γ -valerolakton (GVL), és levulinsav-etilészter (ELA).

szereplő elemi reakciók és a fotokémiai folyamatok paramétereinek pontossága határozza meg. Jelen munkában ilyen paraméterek meghatározásával és értelmezésével kapcsolatos legújabb eredményeinket mutatjuk be.

1.2. A szerves molekulák légköri lebomlása

A légszennyezők, köztük a biológiai és antropogén eredetű szerves anyagok azért nem halmozódnak fel a troposzférában, mert hatékony fotooxidációs lánc-folyamatokban lebomlanak, végső soron széndioxidá, vízzé és néhány más egyszerű molekulává. A lebomlás legfontosabb láncindító lépése legtöbbször a hidroxilgyökkel végbemenő reakció, ezért szokás az OH-gyököt a légkör „mosószerének” („detergent”) is nevezni.⁷ Az OH-gyök legfontosabb forrása a troposzférában az ózon fotolíziséből keletkező gerjesztett oxigénatom és a vízmolekula reakciója. E mellett, a szerves molekulák lebomlásakor ózon keletkezik a troposzférában, ami erős üvegházhatású és toxikus gáz, a városi szmog egyik összetevője. Az OH-gyök reakcióiról közölték messze a legtöbb cikket a kinetikai szakirodalomban, amit számos összefoglaló munka is tárgyal, így például.^{8,9} Ennek ellenére, tudomásunk szerint egyetlen dolgozatot sem közöltek az OH + GVL és az OH + ELA reakcióról.

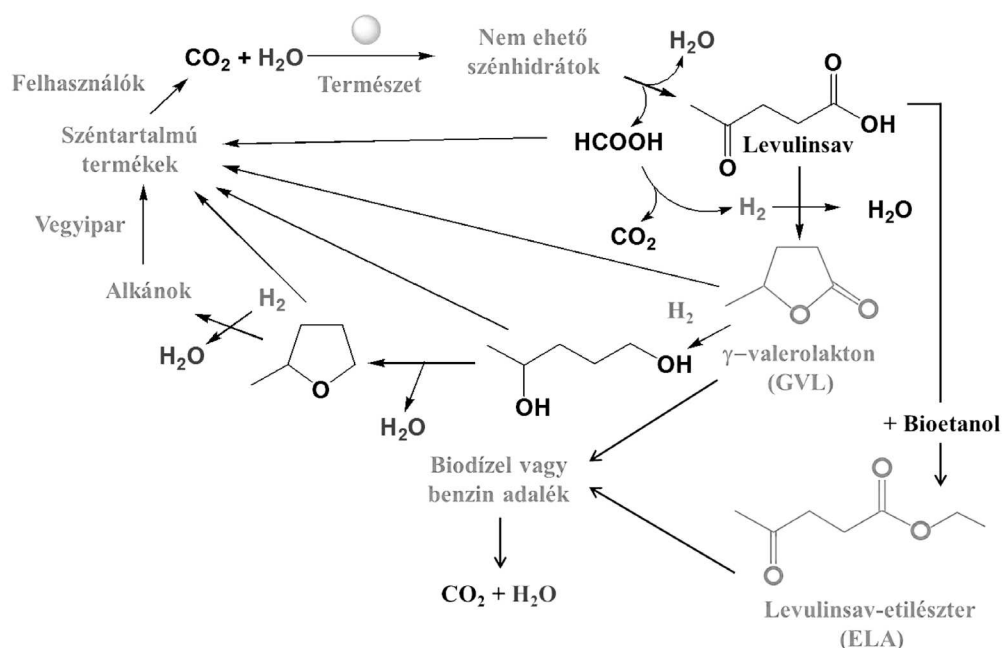
A másik láncindító reakciólépés a szerves molekulák fotolízise. Ez azoknál a molekuláknál jelentős a troposzférában, amelyek elnyelik a nap sugárzását az aktinikus tartományban ($\lambda > 290$ nm), ilyenek például az alifás aldehidek és ketonok, és a fotobomlásnak nagy a kvantumhasznosítási tényezője. Szemben az alifás karbonil-molekulákkal, amelyek légköri fotokémiájáról nagyon sok munka született, ld. pl. a Sander és társai összefoglaló közleményét,⁹ a GVL és ELA fotokémiája csak nagyon kevésbé ismert. Meglepő módon, a GVL abszorpciós spektrumát sem közölték és csupán egyetlen munka foglalkozik a fotobomlás vizsgálatával.¹⁰

2. OH-reakciók kinetikája

2.1. Az OH-gyök reakciója γ -valerolaktonnal

A γ -valerolakton (GVL) hidroxilgyökkel végbemenő reakciójának kinetikai vizsgálatát két direkt (’abszolút’)

* Tel.: +36-1-382-6552; e-mail: dobe.sandor@ttk.mta.hu



2. Ábra. A levulinsav-alapú bioraffinálás vázlata és néhány terméke (az ábra Horváth és munkatársai közleményének felhasználásával készült).²

kísérleti módszerrel végeztük el. Az OH-gyök fogyásának mérése alapján a bruttó reakció sebességi együtthatóját, k_1 , határoztuk meg,



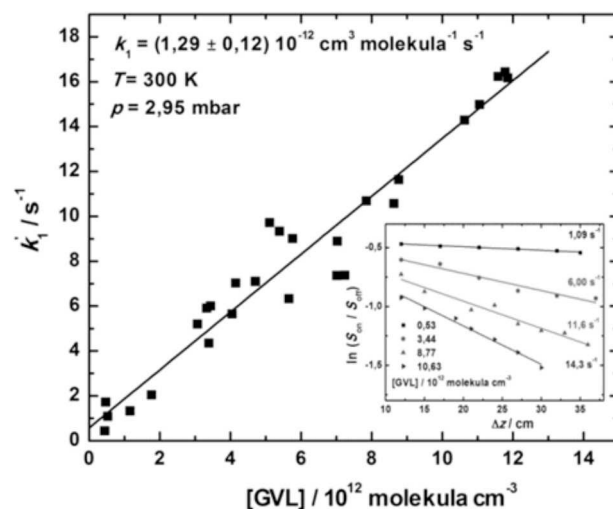
A kisnyomáson működő gyorsáramlásos technikával (Discharge Flow, DF); két nyomáson ($p = 2,95$ és $5,52$ mbar) határoztuk meg a sebességi együtthatót laboratóriumi hőmérsékleten ($T = 297$ és 300 K); az OH-gyököt rezonancia-fluoreszcenciával (RF) detektáltuk. A hőmérsékletfüggéses vizsgálatokat szintén a DF-RF módszerrel végeztük. Az alkalmazott másik direkt reakciókinetikai metodika az impulzuslézer-fotolízis volt (Pulsed Laser Photolysis, PLP), amellyel a sebességi együtthatót nagyobb nyomáson ($p = 91$ mbar, $T = 297$ K) határoztuk meg (ugyancsak RF detektálással).

2.1.1. Az OH + GVL reakció sebességi együtthatója szobahőmérsékleten

A sebességi együttható meghatározását pszeudo-elsőrendű körülmények között történt a DF-RF és PLP-RF kísérletekben egyaránt. Ez a feltétel akkor teljesül, ha a vizsgált reakció sebessége jóval nagyobb, mint az összes többi egyéb („versengő”) reakció sebessége. Ilyen például az OH-gyök fali fogyása, kombinációja, reakciója szennyezőkkel vagy a reaktánsból keletkező egyéb anyagokkal. Ezért a kísérletek körülményeit úgy állítottuk be, hogy a reaktáns (GVL) kellően nagy feleslegben legyen az OH-gyökhöz képest. Ennek előfeltételét az OH-gyök nagy detektálási érzékenysége nyújtotta az RF módszer alkalmazásakor. Ekkor a reaktáns koncentrációját állandónak tekinthetjük, és az OH-reakció elsőrendű kinetikát követ, így elegendő csak a gyökkoncentrációval arányos jelet mérni, nem szükséges meghatározni a hidroxilgyökök abszolút koncentrációját.

Gyorsáramlásos (DF-RF) kísérleti eredmények. A DF-RF kísérletekben a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat úgy határoztuk meg, hogy ismert GVL

koncentráció mellett, a reakcióidő (a próbacső változtatott távolságának, Δz) függvényében (ld. a 3. Ábrán) mértük a hidroxilgyökök koncentrációjával arányos RF-jel változását. A sebességi együttható meghatározásához szükséges, hogy a reaktorban dugószerű legyen az áramlás. Ez kis nyomáson (méréseinkben $p = 2,27 - 5,52$ mbar) és nagy áramlási sebesség (méréseinkben $v_{\text{lin}} = 200 - 590$ cm s⁻¹) mellett érhető el.



3. Ábra. Az OH + GVL (1) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása ($T = 300$ K és $p = 2,95$ mbar).

A 3. Ábrán a $2,95$ mbar nyomáson kapott eredményeket mutatjuk be (hélium volt a vivőgáz). Az ábra beékelte részén fél-logaritmikus ábrázolásban az OH-fogyások szerepelnek a változtatott távolság függvényében különböző GVL koncentrációknál. Az egyenesek mellett feltüntettük az adott GVL koncentrációhoz tartozó pszeudo-elsőrendű sebességi együttható, k_1' , értékeit. Az ábrák fő részében a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók a GVL koncentráció függvényében ábrázolva szerepelnek. Az illesztett egyenes meredeksége adja a bruttó reakció sebességi együtthatóját.

A DF-RF kinetikai módszerrel két nyomáson mértük meg a sebességi együtthatót laboratóriumi hőmérsékleten. Annak ellenére, hogy ennek a kisnyomású kísérleti technikának nagyon szűk az optimális működési tartománya, körülbelül kétszeresére tudtuk növelni a reakcióelegy nyomását a mérések elvégzéséhez. A következő sebességi együtthatókat határoztuk meg:

$$k_1(300 \text{ K}, 2,95 \text{ mbar He}) = (1,29 \pm 0,12(2\sigma)) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ és } k_1(297 \text{ K}, 5,52 \text{ mbar He}) = (1,17 \pm 0,18) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

A kapott értékek között nincs szignifikáns eltérés, a kísérleti hibákon belül egyeznek egymással, ezért átlagukat vettük, és ezt javasoljuk a gyorsáramlásos módszerrel meghatározott sebességi együttható értéknek (az átlagolást a mérészám / (hiba)² súlyozással végeztük). A DF-RF mérések alapján javasolt sebességi együttható tehát a következő:

$$k_1(299 \text{ K}, 4,24 \text{ mbar He}) = (1,27 \pm 0,14) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Impulzus-lézert alkalmazó kinetikai kísérletek (PLP-RF) eredményei. Hasonlóan a DF-RF kísérletekhez, az OH-gyök detektálása rezonancia-fluoreszcencia módszerrel, a vizsgálatok pszeudo-elsőrendű körülmények között történtek. Az eltérést az jelentette, hogy itt a reakció a „valós” időskálán zajlott le, szemben a DF módszerrel, amelynél a vivőgáz áramlási sebessége szabta meg a reakcióidőt. Az OH-gyök pillanatszerűen, a *ns* időskálán keletkezik salétromsavból a villanó lézertűny hatására, majd reakcióba lép a nagy feleslegben lévő reaktánsal, így koncentrációja csökken, melyet időfelbontott módon a *ms* időskálán detektálunk. A kapott koncentráció-idő „lecsengési görbék” kiértékelésével a következő sebességi együtthatót határoztuk meg:

$$k_1(297 \text{ K}, 91 \text{ mbar He}) = (1,06 \pm 0,08) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A szobahőmérsékleten kapott eredmények értékelése. Az OH + GVL reakcióra kétféle kísérleti technikával, 3 különböző nyomáson meghatározott sebességi együttható alapján megállapítható, hogy a reakciónak nincs nyomásfüggése. Egy nyomásfüggést mutató reakciónál a nagyobb nyomásoknál várnánk nagyobb sebességi együtthatót, ezzel szemben, nagyon kismértékben, éppen az ellenkező irányú változás látszik az adatokból. A DF és PLP módszerrel meghatározott sebességi együtthatók között ~19 % eltérés van. Ez $|\Delta \log k| = 0,08$ értéknek felel meg, ami a kinetikai szakirodalomban jó egyezésnek számít, figyelembe véve, hogy a meghatározás két különböző módszerrel történt. Emiatt és mivel irodalmi adat nem áll rendelkezésre, a DF és PLP eredmények egyszerű átlagát javasoljuk az OH-gyök és GVL reakciójának sebességi együtthatójára szobahőmérsékleten:

$$k_1(298 \text{ K}, 2,95\text{--}91 \text{ mbar}) = (1,17 \pm 0,11) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

2.1.2. Az OH-gyök és γ -valerolakton reakciójának hőmérsékletfüggése

Az OH + GVL reakció hőmérsékletfüggésének vizsgálatát a gyorsáramlásos kísérleti technikával végeztük el a

300–423 K hőmérséklet-tartományban, összesen 6 hőmérsékleten, állandó puffergáz koncentráció mellett ($[\text{He}] \approx 7,35 \cdot 10^{16} \text{ molekula cm}^{-3}$). Megállapítottuk, hogy a reakció hőmérsékletfüggése eltér az Arrhenius törvénytől, vagyis az $\ln k_1 - 1/T$ ábrázolás nem egyenest ad, hanem, a szokásos kinetikai terminussal élve, „görbült”. A meghatározott sebességi együtthatók az alacsonyabb hőmérsékletek felé haladva egyre kevésbé csökkennek a hőmérséklet csökkenésekor. A 300 – 350 K tartományban ~10 %-os, míg a 350 – 423 K tartományban mintegy 70%-os növekedés van a sebességi együttható értékében.

A kísérleti adatokra egy kétexponenciális függvényt illesztettünk a súlyozott nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével. Az illesztés eredményeként a következő sebességi együttható kifejezést kaptuk:

$$k_1 = 9,1 \cdot 10^{-13} \exp(66,9 / T) + 5,4 \cdot 10^{-9} \exp(-3606,2 / T) \text{ (cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}.$$

Az alkalmazott függvény nagyon jól illeszkedik a mérési pontokhoz ($R^2 = 0,999$), és így pontosan leírja a sebességi együttható változását a hőmérséklettel. Megjegyezzük azonban, hogy a vizsgálatok még folyamatban vannak a hőmérséklet-tartomány kiterjesztésével, ezért a megadott sebességi együttható kifejezés csak előzetes eredménynek tekinthető. Lendvai György és munkatársai kvantumkémiai és elméleti reakciókinetikai számításai szerint az OH-gyök és a GVL reakciójában elsősorban a metilcsoport melletti szénatomon lévő hidrogénatom (γ -helyzetű H-atom) hasítódik le, és a nem-Arrhenius típusú viselkedést a kvantumkémiai alagúthatás okozza, ami alacsonyabb hőmérsékleteken válik jelentőssé.¹¹

2.2. Az OH-gyök reakciója levulinsav-etilészterrel

Az OH-gyök és ELA bruttó reakciójának sebességi együtthatóját, k_2 , szobahőmérsékleten, $T = 298 \pm 2 \text{ K}$, és $p = 85 \text{ mbar He}$ nyomáson határoztuk meg.

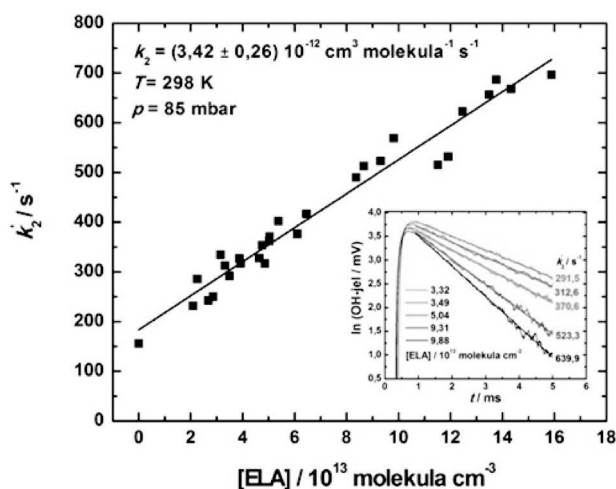


A kísérletek döntő többségét a PLP-RF direkt reakciókinetikai módszerrel végeztük. A kezdeti OH-gyök koncentrációt úgy állítottuk be, hogy teljesüljön a pszeudo-elsőrend feltétele, vagyis $[\text{ELA}] \gg [\text{OH}]_0$, ezáltal minimálisra csökkentettük a zavaró párhuzamos reakciók hatását. A hidroxilgyök kezdeti koncentrációja $[\text{OH}]_0 \approx 5,5 \cdot 10^{11} \text{ molekula cm}^{-3}$, a lézer energiája $80 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ impulzus}^{-1}$, és a lézer ismétlési frekvenciája 2 Hz volt.

A rendszeres hibák szerepének vizsgálata céljából néhány méréssorozatban változtattuk a kísérleti paramétereket. Először a salétromsav koncentrációt, mintegy kétszeresére növeltük, majd felére csökkentettük. Így a HNO_3 koncentráció mellett változott a kezdeti OH-gyök koncentráció és a fotolízisből keletkező NO_2 koncentráció is, vagyis így az OH + HNO_3 és OH + NO_2 reakciók esetleges zavaró hatását vizsgáltuk. Néhány kísérletsorozatban a szokásos 2 Hz helyett, 1 Hz -es lézer ismétlési frekvenciát alkalmaztunk annak ellenőrzésére, hogy két lézerimpulzus között a fotolízis- és reakciótermékek nem halmozódtak-e fel zavaró mértékben. Az egyik kísérletsorozatban a szokásos 85 mbar helyett 47 mbar volt a nyomás, amivel a reakció nyomásfüggését kívántuk megvizsgálni.

A sebességi együttható meghatározására szolgáló jellemző kinetikai eredményeket mutatunk be a 4. Ábrán. Az ábra beékelte részén az OH-gyök koncentrációjával arányos jel nagyságok logaritmusai szerepelnek különböző ELA koncentrációknál a reakcióidő függvényében. Az egyenesek meredeksége adja a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat; az ábrán feltüntetettük az összetartozó k_2 -[ELA] értékeket. Az ábra fő részében a kapott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat ábrázoltuk az ELA koncentráció függvényében. A lineáris legkisebb négyzetek módszerével meghatározott egyenes meredeksége adja az OH + ELA (2) reakció sebességi együtthatóját.

Az OH + ELA reakció sebességi együtthatójára a különböző összehasonlító vizsgálatok elvégzésével összesen öt értéket kaptunk, amelyek között nincs számottevő eltérés, kielégítően egyeznek egymással.



4. Ábra. Az OH + ELA (2) bruttó reakció sebességi együtthatójának meghatározása a PLP-RF kísérleti módszerrel ($T = 298 \text{ K}$ és $p = 85 \text{ mbar}$).

Ezért az átlagukat vettük, és végeredményként a következő sebességi együttható értéket javasoljuk:

$$k_2(298 \text{ K}, 47\text{--}89 \text{ mbar}) = (3,43 \pm 0,52) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekulák}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

A hidroxilgyökök és ELA reakciójáról egyetlen kinetikai adatot sem közöltek. Ezért egy becslési eljárással, az Atkinson és munkatársai által kidolgozott csoportadditivitási (SAR = Structure Activity Relationship) módszerrel próbálkoztunk, amit gyakran használnak OH-reakciók sebességi együtthatójának becslésére.¹² A kapott eredmény, k_2 (SAR, 298 K) = $5,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekulák}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mintegy 40%-kal nagyobb a kísérleteinkben meghatározott sebességi együtthatónál. Ennek egyik lehetséges magyarázata az, hogy az ELA ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) molekula csoport-reaktivitási értékei eltérnek az Atkinson és munkatársai által táblázatosan megadott standard adatoktól. Különösen a C=O csoporthoz képest β -helyzetben lévő H-atomok reaktivitási hozzájárulása lehet bizonytalan.¹³

2.3. A GVL és ELA reaktivitása OH-gyökkel

Az 1. Táblázatban a γ -valerolakton és levulinsav-etilészter OH-gyökkel végbemenő reakciójának sebességi együtthatóját összehasonlítottuk az irodalomban található,

néhány más szerves molekula OH-reakciójának sebességi együtthatójával, szobahőmérsékleten. A táblázatban megadtuk továbbá a molekulák OH-reakcióra vonatkozó élettartamát a troposzférában (ld. a 4. Szakaszban is).

Az OH + GVL reakcióval a legjobb összehasonlítást az azonos szénatomszámú alifás észter, az etil-propionát nyújtja, amelyre $k_2(\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3, 298 \text{ K}) = (2,14 \pm 0,30) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekulák}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatót javasoltak egy újabb reakciókinetikai adatbázisban.¹⁴ Saját vizsgálatainkban a GVL és OH-gyök reakciójára ~45%-al kisebb sebességi együtthatót határoztunk meg. Megállapítható tehát, hogy a gyűrűs szerkezet csökkenti a reaktivitást. A reaktivitás csökkenése azonban csak kismértékű, és a γ -valerolakton viszonylag gyorsan reagál OH-gyökkel.

1. Táblázat. Néhány szerves molekula OH-reakciójának sebességi együtthatója és légköri élettartama.

Reaktáns (i)	$k_2(298\text{K})^a$	k_2/k_1	$\tau_{\text{OH}}(i)^b$
GVL (1)	$1,17 \cdot 10^{-12 \text{ c}}$	1	10 nap
ELA (2)	$3,43 \cdot 10^{-12 \text{ c}}$	2,9	4 nap
etil-propionát (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$2,14 \cdot 10^{-12 \text{ d}}$	1,8	5 nap
CH_4 (4)	$6,3 \cdot 10^{-15 \text{ e}}$	0,005	5 év
C_2H_6 (5)	$2,50 \cdot 10^{-13 \text{ e}}$	0,21	46 nap
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (6)	$1,73 \cdot 10^{-13 \text{ f}}$	0,15	10 hét
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ (7) ^e	$1,69 \cdot 10^{-11 \text{ g}}$	12,6	16 óra

^a $\text{cm}^3 \text{ molekulák}^{-1} \text{ s}^{-1}$ egységben. ^b A reaktánsok OH-reakcióra vonatkoztatott légköri élettartama teljes légköri elkeveredésüket feltételezve. ^c Jelen meghatározás eredménye. ^d Hivatkozás¹⁴. ^e Hivatkozás⁹. ^f Hivatkozás¹⁵. ^g Hivatkozás¹⁶.

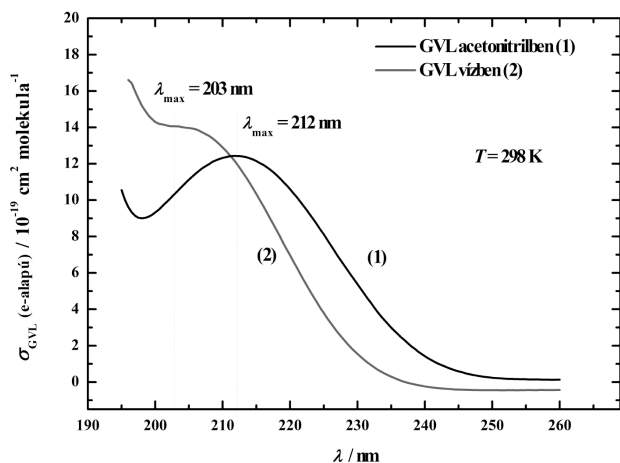
Az 1. Táblázatban megadott sebességi együtthatókat összehasonlítva látható, hogy több nagyságrend eltérés van köztük. A reaktivitásbeli különbségek alapvetően a lehasításra kerülő hidrogénatom szén-hidrogén kötéseinek az erősségét, a disszociációs energiákat tükrözik. A termodinamikai hatások mellett induktív hatások is szerepet játszanak azonban a reaktivitás meghatározásában. Az OH-gyök elektrofil reaktáns, így érthető, hogy pl. az elektronvonzó karbonil csoport csökkenti a hidrogénlehasítási reakciók sebességi együtthatóját. A kétféle hatás eredményeként a sebességi együtthatók széles tartományban változnak.

3. A γ -valerolakton fotokémiája

3.1. A GVL abszorpciós spektruma

Az abszorpciós spektrumot acetonitril és desztillált víz oldószerben határoztuk meg, az eredményeket az 5. Ábrán mutatjuk be. Az ábráról látható, hogy a GVL elnyelése a távoli UV tartományba esik, és 260 nm felett már gyakorlatilag nem nyel el. Mindkét oldószerben felvett spektrumnál egy széles abszorpciós sáv figyelhető meg, amelynek maximuma acetonitrilben 212 nm-nél, míg vízben 203 nm-nél található. Az eltérés a maximumok helyében azzal magyarázható, hogy a vizes közegben hidrogénhidas kötések alakulnak ki a GVL molekula észter csoportja és a H_2O molekulák között,

ami növeli a $>C=O$ csoport $n \rightarrow \pi^*$ átmenetének energiáját és így a spektrum a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el. A levulinsav-etilészter fényelnyelése szintén a távoli UV tartományba esik, ~ 209 nm abszorpciós maximummal,¹⁷ így sem a GVL, sem az ELA léggöri lebomlásában nem játszik szerepet a fotolízisük.



5. Ábra. A γ -valerolakton abszorpciós spektruma acetonitril (1) és víz (2) oldószerben.

A GVL fotokémiáját az exciplex lézerek 248 és 193 nm-es hullámhosszán tanulmányoztuk. Az utóbbi vizsgálatokhoz szükséges abszorpciós keresztmetszetet magával a lézerrel, mint analízáló fényforrással határoztuk meg.¹⁸ A GVL abszorpciós keresztmetszetére gázfázisban a következő értéket kaptuk: σ_{GVL} (g, 193 nm, 298 K) = $(9,73 \pm 0,50) \cdot 10^{-20}$ cm² molekula⁻¹.

3.2. A GVL fotobomlási kvantumhatásfoka gázfázisban

A GVL gázfázisú fotokémiai vizsgálatát ArF exciplex lézerrel (193 nm) végeztük, meghatároztuk a fotobomlás kvantumhasznosítási tényezőjét (Φ_3).



Ismert számú és energiájú lézerimpulzussal sugároztuk be a különböző összetételű GVL/He gázelegyeket, és gázkromatográfiás analízissel mértük a GVL koncentrációjának csökkenését a fotolízis-idő függvényében ($T = 298 \pm 3$ K; $p = 1050$ mbar).

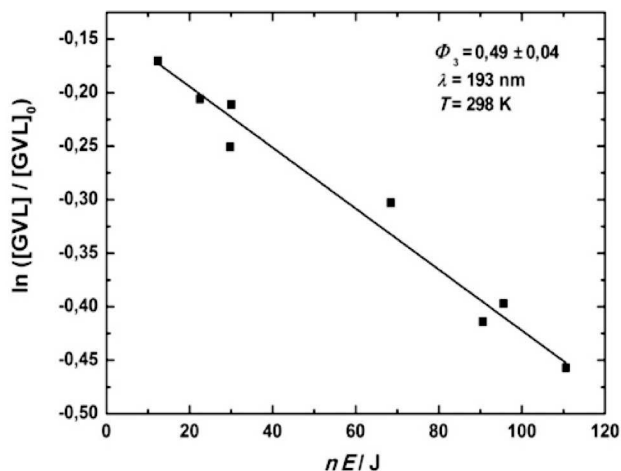
A kvantumhasznosítási tényező meghatározását, a kísérleti eredmények kiértékelését, a Csoportunkban korábban

kidolgozott módszerrel végeztük el.^{19,20} Ennek megfelelően, a 6. Ábrán a lövésenkénti lézerenergia és a lövésszám szorzatának (nE) függvényében ábrázoltuk a besugárzás utáni és előtti GVL koncentrációk hányadosának logaritmusát ($\ln ([\text{GVL}] / [\text{GVL}]_0)$). A kísérleti pontokra egyenes illeszthető, amelynek meredeksége arányos a fotobomlás kvantumhatásfokával. Az arányossági tényező ismert állandókat, illetve a független mérésekkel meghatározott abszorpciós keresztmetszetet és ablak-áteresztési tényezőt tartalmazza.

A gázfázisú vizsgálatokban

$$\Phi_3 (\text{g, 193 nm, 298 K}) = (0,49 \pm 0,04)$$

kvantumhasznosítási tényezőt határoztunk meg, ami azt jelenti, hogy az elnyelt fotonok kb. 50%-a okoz fotobomlást, a maradék 50% valamilyen más hatást fejt ki (ld. a következő Szakaszban).



6. Ábra. A fotolízis hatására bekövetkező GVL-fogyás a becsült lézerenergia függvényében gázfázisú minták vizsgálatakor.

3.3. A GVL fotolízis termékei, a fotobomlás mechanizmusa

A GVL fotolízis termékeit főleg 248-en, illetve néhány méréssel 193 nm hullámhosszon, acetonitril oldószerben vizsgáltuk ($T = 298$ K). A fotolízis során but-3-én-2-il-formiát, levulinaldehid, etilén, acetaldehid, transz-2-butén, cisz-2-butén, metán, acetilén, etán, propilén, metanol, szén-monoxid és szén-dioxid termékek keletkeznek. A felsorolt termékek közül a but-3-én-2-il-formiát a fő termék.

A meghatározott termékek összhangban vannak egy olyan fotokémiai mechanizmussal, amelyben a fényelnyelést követően a GVL gyűrűje különböző helyeken nyílik fel, így különböző biradikálisok keletkeznek, amelyekből komplex átrendeződéssel, vagy gyűrűszűküléssel jönnek létre az azonosított termékek. A mechanizmus vázlatát a 7. Ábrán mutatjuk be.

A javasolt mechanizmusban az α -val jelölt bomlás során egy C–C kötés hasad fel. A karbonil-csoport szénatomja és a mellette lévő szén közti kötés szakad fel, ezzel egy acil-alkil típusú biradikális jön létre. A biradikális molekulában feltehetően egy komplex átrendeződés, H-atom vándorlás játszódik le, amelynek eredményeként egy kettős kötés jön létre. Az így kialakult but-3-én-2-il-formiát, amint említettük, a fotolízis fő terméke.

Az α' -vel jelölt bomlásnál egy C–O kötés bomlik fel, az észter csoporton belül. Az így létrejövő biradikális vagy komplex átrendeződésen mehet keresztül, vagy metil-vándorlás is végbemehet, mindkét esetben a sémában feltüntetett, és a termékek között egyértelműen azonosított levulinaldehidet kapjuk.

A β -val jelölt bomlásban is egy C–O kötés szakad fel, és ekkor egy alkil-alkoxi biradikális keletkezik. Ebből a biradikálisból egy gyűrűszűkülési lépésben szén-dioxid válhat ki, miközben a molekulából metil-ciklopropán keletkezik. A CO₂-t kimutattuk, de metil-ciklopropánt

nem tudtunk azonosítani a termékek között, azonosítottuk viszont a *cis*- és *transz*-2-butént; közülük a stabilabb *transz*-izomer keletkezett jóval nagyobb mennyiségben. A butének valószínűleg a ciklopropán feszített gyűrűjének felnyílásával jönnek létre.

A tapasztalt, 1-nél lényegesen kisebb fotobomlási kvantumhatásfok (3.2. Szakasz) szintén jól értelmezhető a 7. Ábrán bemutatott mechanizmus alapján, ha feltételezzük, hogy a fényelnyelést követően keletkező biradikálisok nemcsak a termékek irányába reagálnak el, hanem képesek hatékonyan visszaalakulni a kiindulási γ -valerolakton molekulává is. A GVL molekula nem lumineszkál az alkalmazott fotolízis hullámhosszakon, így az 1-nél kisebb kvantumhatásfok nem magyarázható sugárzásos folyamatok végbemenetelével.²¹

A GVL fotokémiájára vonatkozó megállapításaink összhangban vannak Simonaitis és Pitts¹⁰ hagyományos fotokémiai módszerrel végzett kutatási eredményeivel. A két szerző, egyéb laktonok mellett, a GVL fotolízisét is vizsgálta, ami, tudomásunk szerint az egyetlen közlemény a témában.

4. A γ -valerolakton és levulinsav-etilészter troposzférikus élettartama

A GVL és ELA csak a rövid hullámhosszak tartományában (260 nm alatt) nyel el – ld. az előző Szakaszban, így fotolízisük a troposzférában elhanyagolható és valószínűleg légköri kimosódásuk is csak kis jelentőségű.²²

Így a GVL és ELA légköri sorsát alapvetően az OH-gyökkel végbemenő reakciójuk sebessége határozza meg. A reakciókinetikai kísérletekkel meghatározott sebességi együtthatók alapján megbecsülhető a GVL és ELA légköri élettartama. A légköri élettartam az adott molekula légköri lebomlására jellemző adat, amely azt mutatja meg, hogy mennyi idő alatt csökken a molekula légköri koncentrációja *e*-ad részére. Az OH-reakcióra vonatkoztatott élettartamra (τ_{OH}) egy hozzávetőleges becslést tehetünk a

$$\tau_{OH} = \frac{1}{k_i (298 \text{ K}) \times [\text{OH}]_{\text{atm}}} \quad i = 1, 2 \quad (I)$$

összefüggéssel, ahol $[\text{OH}]_{\text{atm}} \approx 10^6$ molekula cm^{-3} az átlagos globális OH-koncentráció,²³ és feltételezzük a reaktánsok teljes elkeveredését és állandó koncentrációját a légkörben.⁷ Így a megadott élettartamok felső becslést jelentenek.

Az 1. Táblázatban összehasonlítottuk a GVL és ELA reaktivitását néhány más szerves molekulával és ehhez kapcsolódóan megadtuk az OH-reakciókra vonatkozó élettartamokat. A táblázat adataiból látható, hogy a γ -valerolakton és a levulinsav-etilészter légköri élettartama ~10 nap, illetve ~4 nap. Ezek viszonylag rövid élettartamok, összehasonlítva például az etán (~46 nap) vagy az aceton (~10 hét) élettartamával, ami azt jelenti, hogy nem kell számolni a GVL és ELA jelentős felszaporodásával a troposzféra körülményei között.

Amint említettük, az OH-reakcióra megadott élettartam az anyamolekula fogyására, kiürülésére vonatkozik. Valószínűleg a teljes lebomlásra vonatkozó élettartam sem

lesz lényegesen hosszabb az iniciálási lépésre meghatározottnál. Az iniciálási reakcióban ugyanis nagy valószínűséggel szénatomon centrált szabadgyökök keletkeznek, amelyek a hasonló gyökökre ismert módon gyors reakcióban reagálnak a levegő oxigénjével és vesznek részt további konszekutív bomlási és oxidációs reakciókban.⁷

5. Kísérleti rész

A GVL és ELA reakciókinetikai és fotokémiai kísérleteit többféle berendezésben végeztük, amelyek többségében központi szerepet kapnak az impulzuslázerek.

Az elemi reakciók kinetikai kísérleteit az úgynevezett „direkt” vagy „abszolút” módszerek alkalmazásával hajtottuk végre, amelynél a reagáló, vagy képződő atomokat és szabadgyököket közvetlenül, optikai úton detektáltuk a ms, illetve μ s időskálán.

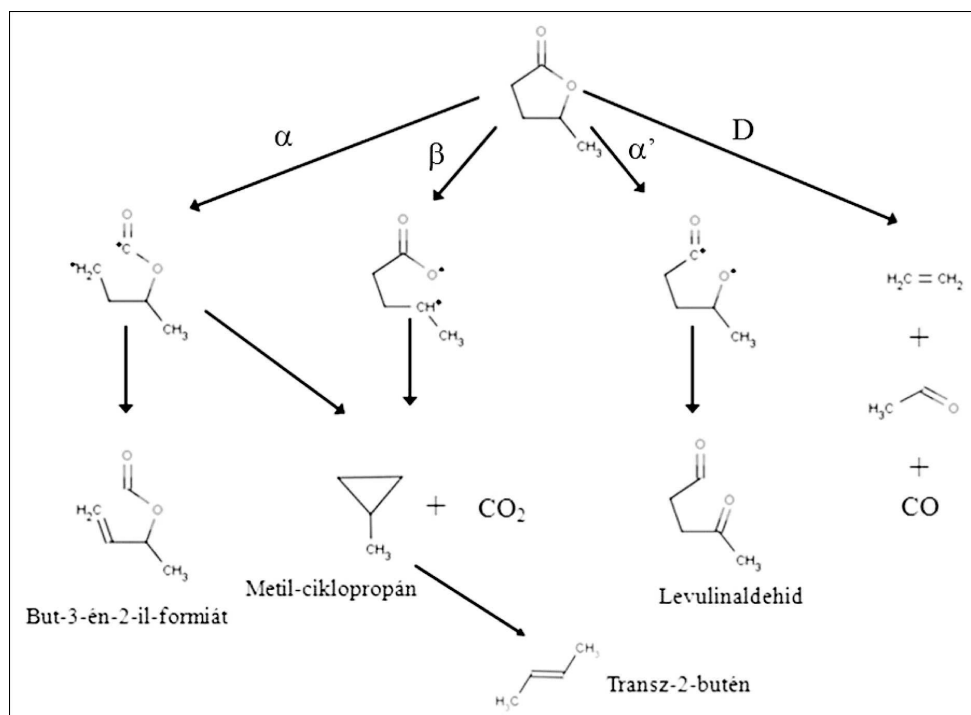
Az OH-reakciók kinetikáját az egymást kiegészítő gyorsáramlásos (Discharge Flow, DF) és impulzuslázert-fotolízis (Pulsed Laser Photolysis, PLP) módszerrel is tanulmányoztuk. A bruttó reakciók sebességi együtthatóit határoztuk meg, pszeudo-elsőrendű kinetikai körülmények között, a reaktánsok nagy feleslegében az OH-gyök koncentrációjához képest.

A DF módszer alkalmazásakor a reakciók kinetikáját nagy sebességű hélium gázáramban egy termosztált csőreaktorban vizsgáltuk. Az OH-gyököt H-atom és NO_2 reakciójával, a reaktor közepében elhelyezett mozgatható injektor belsejében állítottuk elő; a H-atomot hidrogénmolekula mikrohullámú disszociációjával hoztuk létre. Az OH-gyököt rezonancia-fluoreszcenciával (RF) detektáltuk. A gerjesztő fényforrás vízgőz mikrohullámú kisülésével működő OH-rezonancia lámpa volt (gerjesztési és detektálási hullámhossz ~308 nm). A DF-módszerrel az elemi reakciókat néhány mbar nyomáson lehet tanulmányozni, mivel ekkor teljesül az az alapvető feltételezés, hogy a reakcióidő megadható a reaktor belső átmérője és az áramlási sebesség alapján.

A PLP kísérletekben az OH-gyököt salétromsavgőz 248 nm-es exciplex-lézer fotolízisével állítottuk elő, és ugyancsak RF-módszerrel detektáltuk. A lézervillanást követően az OH-gyök reakcióba lép a GVL, illetve ELA reaktánssal és koncentrációja csökken; az RF-jel időbeli változása, „lecsengése” alapján határoztuk meg a reakció sebességi együtthatóját. A PLP-RF eljárás ~30 mbar feletti nyomástartományban ad megbízható eredményeket.

A fotokémiai kísérleteket exciplex-lézerrel hajtottuk végre. A fotobomlási kvantumhatásfok meghatározásakor a GVL lézerrimpulzusok hatására bekövetkező fogyását mértük gázkromatográfiás analízisekkel (GC). Vizsgáltuk a fotolízis termékeit: az azonosításokat GC és GC-MS elemzésekkel végeztük el. A GVL abszorpciós spektrumát egy automata spektrofotométerrel határoztuk meg.

A GVL/He és ELA/He gázelegyek készítése speciális eljárással történt. Erre azért volt szükség, mert a GVL és ELA gőznyomása nagyon alacsony, mindössze néhány tízed mbar.^{2,18} Ezért az elegykészítéshez a reaktánsokat folyadék formában juttattuk be egy leszívott 10 l-es Pyrex lombikba.



7. Ábra. A GVL javasolt fotobomlási mechanizmusa.

A lombik egy gázkromatográfiás mintavételre alkalmas szeptumos mintavevő feltétellel volt ellátva. Folyadék mikrofecskendővel, adott térfogatú GVL-t (ill. ELA-t) juttattunk a lombik vákuumterébe, majd feltöltöttük héliummal. A kezdeti méréseknél azt tapasztaltuk, hogy szükség van az elegy összetételének vizsgálatára a fali adszorpciós hatások miatt. Ezért kidolgoztunk egy gázkromatográfiás eljárást, amelyenél egy inert belső standardot, perfluor-ciklobutánt (PCB) használtunk. GC analízisekkel megállapítottuk, hogy az elegy összetétele változik a laboratóriumi hőmérséklettel és a tárolási idővel. Ezért az elegykészítés és a kísérletek ideje alatt is termosztáltuk a lombikot. Felhasználás előtt az elkészített elegyet egy napig állni hagytuk keveredés céljából, és mielőtt a kísérleteket megkezdtük, GC analízissel ellenőriztük az elegy összetételét.

A kísérleti berendezések és módszerek részletes leírása megtalálható a Környezetkémiai Kutatócsoportban az utóbbi években született PhD értekezésekben.^{18,24,25,26}

Köszönetnyilvánítás

A kutatásokat a Magyar Kormány támogatásával, a Kutatási és Technológiai Innovációs Alap finanszírozta. Projektazonosító: KTIA_AIK_12-1-2012-0014; a projekt címe: „A megújuló energiaforrások újszerű felhasználására és korszerű energiatárolási eszközök fejlesztésére alkalmas innovatív eljárások tudományos megalapozása”.

Hivatkozások

1. Fitzpatrick, S. W. Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials, U.S. Patent 5, 608, 105, 1997.
2. Horváth, I.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; Mika, L. *Green Chemistry* **2008**, 238-242.
3. Hayes, D. *Catalysis Today* **2009**, 138-151.
4. Mehdi, H.; Fábos, V.; Tuba, R.; Bodor, A.; Mika, L.; Horváth, I. *Topics in Catalysis* **2008**, 49-54.
5. Alonso, D.; Wettstein, S.; Dumesic, J. *Green Chemistry* **2013**, 15, 584-595.
6. Hayes, D. J.; Fitzpatrick, S. W.; Hayes, M. H.; Ross, J. R. H.; Kamm, M. *Biorefineries: Industrial Processes and Products*. Wiley, Weinheim **2005**.
7. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr, J. N. *Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments, and applications*. Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, **2000**.
8. Baulch, D. L.; Bowman, C. T.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Just, T.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Stocker, D.; Troe, J.; Tsang, W.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2005**, 34, 757-1397.
9. Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Barker, J. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Wine, P. H.; Abbatt, J. P. D.; Burkholder, J. B.; Kolb, C. E.; Moortgat, G. K.; Huie, R. E.; Orkin, V. L. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. *JPL Publication 10-6 Evaluation Number 17*, **2011**.
10. Simonaitis, R.; Pitts, J. N., Jr. *Journal of the American Chemical Society* **1969**, 91, 108.
11. Farkas, M.; Szabó, E.; Illés, Á.; Novodárszki, Gy.; Dóbbé, S. and Lendvay, G. (2015). Kinetics and mechanisms of the reaction of OH radicals with γ -valerolactone in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry A*, közlésre előkészítve, a benyújtás várható ideje: 2015. április.
12. Kwok, E.; Atkinson, R. *Atmospheric Environment* **1995**, 1685-1695.
13. Farkas, M.; Illés, Á.; Petri, B.; Dóbbé, S. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* **2011**, 104, 251-257.
14. Ammann, M.; Atkinson, R.; Cox, R. A.; Crowley, J.; Jenkin, M. E.; Hynes, R.; Mellouki, W.; Rossi, M. J.; Troe, J.; Wallington, T. (2009). IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry - data sheet HOx_VOC20, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>
15. Vasvári, G.; Szilágyi, I.; Bencsura, A.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Henon, E.; Canneaux, S.; Bohr, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3, 551-555.
16. Dóbbé, S.; Khachatryan, L.; Bérces, T. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1989**, 93, 847-852.

17. Illés, Á. Nem publikált eredmény (készülő PhD értekezés, **2015**).
18. Farkas, M. A γ -valerolakton és levulinsav-etilészter reakciókinetikai és fotokémiai kutatása, Eötvös Loránd Tudományegyetem, PhD értekezés, **2014**.
19. Nádasdi, R.; Kovács, G.; Szilágyi, I.; Demeter, A.; Dóbé, S.; Bérces, T.; Márta, F. *Chemical Physics Letters* **2007**, *440*, 31-35.
20. Nádasdi, R.; Zügner, G. L.; Farkas, M.; Dóbé, S.; Maeda, S.; Morokuma, K. *Chemphyschem* **2010**, *11*, 3883-3895.
21. Demeter, A. (**2013**). személyes közlés.
22. Sander, R. *Compilation of Henry's Law Constant for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3)*. <http://www.henrys-law.org>, **1999**.
23. Heard, D. and Pilling, M. *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 5163-5198.
24. Farkas, E. Az aceton és az acetonilgyök néhány légkörkémiailag fontos elemi reakciójának kinetikai vizsgálata, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés, **2005**.
25. Kovács, G. Néhány fluor- és karbonilvegyület légköri lebomlásának reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés, **2006**.
26. Zügner, G. L. Az éghajlatváltozás és a légkör kémiájának kapcsolata: néhány fluor- és oxigéntartalmú szerves molekula reakciókinetikai és fotokémiai kutatása, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés, **2012**.

Atmospheric chemistry of second generation biofuels: reaction kinetics and photochemistry study

The automotive fuels and raw materials for the chemical industry are for their greatest part of fossil origin. Clearly, the supply of fossil feedstocks is getting more and more limited. Alternatives are the renewable biomaterials including the so-called second generation (2G) biofuels and industry chemicals. They can be produced from non-edible biomass consisting of cellulose, hemicellulose and lignin. One of the most important 2G biomaterials is levulinic acid (2-oxo-pentanoic acid) (LA), from which γ -valerolactone (GVL) and ethyl levulinate (ELA) can be produced. These are the model molecules for our current work.

Sustainability is a key aspect for the realization of the „bioeconomy”. This aspect requires the consideration of the effect of the new biomaterials on the environment, including the chemistry of the environment. It is unavoidable that GVL and ELA get into the atmosphere, during their practical application influencing the quality of air through their chemical reactions. The complex chemical processes of combustion and the atmosphere are studied by using computer models. Reliability of the models is dependent on the kinetic and photochemical parameters of the constituting elementary processes. The subject of our present work is the determination and discussion of such parameters.

We have used several 'purpose-built' experimental setups and methods in our reaction kinetic and photochemical experiments, characteristic for them is that most of them involve the application of pulsed lasers.

The OH-reactions were studied by the application of the complementary experimental techniques of Discharge Flow (DF) and Pulsed Laser Photolysis (PLP). Rate coefficient for overall reactions have been determined under pseudo-first-order conditions in large excess of reactants over the OH concentration. OH radicals were detected by resonance-fluorescence (RF).

The photolysis experiments were carried out at 193 and 248 nm wavelength using exciplex lasers. The photodissociation quantum yield of GVL was determined by measuring the depletion of the concentration of GVL by gas chromatographic analysis (GC). GC and GC-MS analytical methods were used for the identification and quantitative measurements of the photolysis products.

The rate coefficient of the gas phase elementary reaction of OH with GVL has been determined by using two independent reaction kinetic methods at laboratory temperature and at three reaction pressures. The two methods have provided results in good agreement indicating the reaction to be independent of pressure. Thus, their average is proposed for the rate coefficient of the OH + GVL reaction at room temperature:

$$k_1(298\text{ K}, 2.95 - 91\text{ mbar He}) = (1.17 \pm 0.11(2\sigma))\ 10^{-12}\ \text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

The temperature dependence of the OH + GVL reaction has been studied over the temperature range 298 – 423 K. The temperature dependence has been concluded to deviate from the Arrhenius law: the rate coefficient in the lower temperature range changes less-and-less with decreasing temperature. The experimentally determined temperature dependence is described well by a 2-exponential rate expression ($T = 298 - 423\text{ K}$):

$$k_1 = 9.1\ 10^{-13}\ \exp(66.9 / T) + 5.4\ 10^{-9}\ \exp(-3606.2 / T)\ (\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}).$$

The rate coefficient for the reaction of OH with ethyl levulinate has been determined at room temperature with the PLP/RF method and varying the other experimental parameters in a wide range. The following result has been obtained:

$$k_2(298\text{ K}, 47 - 89\text{ mbar}) = (3.43 \pm 0.52)\ 10^{-12}\ \text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

The absorption spectrum of GVL has been found to possess a wide absorption band with maxima at 212 and 203 nm wavelengths in acetonitrile and water solutions, respectively. This result indicates that photolysis of GVL can't be an important process under tropospheric conditions.

The photochemistry of GVL was studied using exciplex-laser photolysis at 193 and 248 nm wavelengths ($T = 298\text{ K}$). The photodissociation quantum yield (GVL's consumption QY) has been determined in the gas phase to be: $\Phi_3(193\text{ nm}, g) = 0.49 \pm 0.04$. Several photolysis products have been identified, including but-3-ene-2-yl-formate (the main product), levulinic aldehyde, ethylene and acetaldehyde.

The identified photolysis products and the determined quantum yield support the proposed *photochemical mechanism*. In this mechanism, following light absorption, the GVL ring opens at different sites forming different biradicals. Complex rearrangements or CO₂-elimination leads to the formation of the identified products. The less-than-unity quantum yield can be understood by considering that the biradicals can reform the initial GVL molecule.

By making use of the determined rate coefficients, the *atmospheric lifetimes* for the new biomaterials γ -valerolactone and ethyl levulinate are estimated to be ~10 and ~4 days, respectively. These relatively short lifetimes imply that GVL and ELA are not expected to accumulate in the atmosphere even if their practical usage will become significant in the future.